

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020030008842 A**

(43)Date of publication of application:
29.01.2003

(21)Application number: **1020010043840**

(71)Applicant: **RESEARCH
INSTITUTE OF
INDUSTRIAL
SCIENCE &
TECHNOLOGY**

(22)Date of filing: **20.07.2001**

(72)Inventor: **PARK, SE MIN**

(51)Int. Cl **B01J 23 /755**

(54) **METAL CATALYST FOR USE IN FABRICATION OF CARBON NANO TUBE OR
NANO FIBER, AND METHOD FOR FABRICATING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided are a metal catalyst used for the fabrication of a carbon nano tube or a carbon nano fiber, and a method for fabricating the metal catalyst which is made of nickel, cobalt, iron or copper, or a mixture thereof. CONSTITUTION: The metal catalyst fabrication method comprises (a) adjusting pH of a metal sulfate aqueous solution containing at least one metal selected from a group consisting of nickel, cobalt, iron, and copper using ammonia solution, thereby settling metal hydroxides, and drying the settled metal hydroxides, (b) calcining the metal hydroxides to form metal oxides at a temperature in a range of 800-1000°C, and (c) reducing the

metal oxides at hydrogen ambience.

copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20010720)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20031031)

Patent registration number (1004078050000)

Date of registration (20031119)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
B01J 23/755

(45) 공고일자 2003년11월28일
(11) 등록번호 10-0407805
(24) 등록일자 2003년11월19일

(21) 출원번호 10-2001-0043840
(22) 출원일자 2001년07월20일

(65) 공개번호 특2003-0008842
(43) 공개일자 2003년01월29일

(73) 특허권자 재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 효자동 32번지 산

(72) 발명자 박세민
경상북도포항시북구학잠동학잠주공2단지204동303호

(74) 대리인 유미특허법인

심사관 : 양인수

(54) 탄소나노섬유 또는 탄소나노튜브 제조용 금속촉매 및 그의제조 방법

요약

본 발명은 탄소나노섬유 또는 탄소나노튜브 제조용 금속촉매 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로, 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물중에서 선택된 1종 이상의 금속황산염으로부터 침전법에 의해 제조된 탄소섬유 또는 탄소 나노튜브의 금속촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 이러한 방법에 의해서 제조된 금속촉매 분말은 기존의 금속촉매에 비해 입자크기가 더 작아 비표면적 특성이 우수하고, 미세한 직경의 탄소섬유를 제조 가능하다는 장점이 있으므로, 나노규모의 탄소섬유 또는 탄소 나노튜브의 제조에 특히 적합하다.

대표도

도 1a

색인어

금속촉매, 탄소섬유, 탄소나노튜브

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 금속촉매의 전자현미경 사진으로서, 확대 배율이 도 1a는 10,000배이고, 도 1b는 15,000배이다.
도 2는 본 발명과 동일한 성분을 포함하는 종래의 금속촉매에 관한 전자현미경 사진으로서, 확대 배율이 도 2a는 10,000배이고, 도 2b는 15,000배이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 탄소나노섬유 또는 탄소나노튜브 제조용 금속촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

탄소섬유는 탄소의 뛰어난 기계적 특성과 내열성을 이용하여 개발된 대표적인 탄소재료이다. 일반적으로 탄소섬유/탄소나노튜브의 제조방법은 전기방전, 레이저증착, 플라즈마 화학기상증착, 열화학기상증착, 기상합성 및 전기분해등이 있다. 탄소 나노섬유 또는 나노튜브의 기상합성법은 기판을 사용하지 않고 반응로 안에 반응가스와 촉매금속을 직접 공급하여 기상에서 합성하는 방법으로서 탄소나노튜브를 대량으로 합성하기에 유리한 방법이다.

탄소 나노섬유 또는 나노튜브의 기상합성에 사용되는 금속촉매는 (1) 암모늄 바이카보네이트(ammonium bicarbonate)에 의한 여러 금속염으로부터 산화물류의 제조 및 환원(침전법/공침법)(P.E.Anderson et.al., J.Mater.Res., 14(7) 2912 (1999), M.S.KIM et.al., J.Kor. Ceram.Soc., 36(5) 504 (1999)), (2) 환원분위기에서의 메탈로센(metallocene)의 증발/증착, (3) 용매에 분산된 순수 금속의 분무/건조 등에 의해서 얻어지고 있다. 이중 (2), (3)의 경우에는 전구체의 단가가 높다는 단점이 있으므로, (1)과 같은 방법에 의해서 직접 촉매를 제조하여 사용하는 경우가 많다. 일반적으로 침전법은 분말의 제조에 사용되는 방법으로서, 여러 가지 방법으로 침전을 야기할 수 있으며 예컨대 암모니아수로 금속 수산화물을 형성하거나 바이카보네이트의 첨가로 탄산염을 형성하는 것 등이 있다. 공침법이라 함은 광의의 침전법에 속하며, 침전법이 한가지 염으로 침전시키는 것이나 공침법은 두가지 이상의 염으로부터 침전을 야기하는 것이다. 따라서, 금속염 한가지를 단독으로 침전하는 경우에는 침전법이라 할 수 있고, 복합 수산화물을 제조하는 경우에는 공침법이라 할 수 있다.

일반적으로, 침전법/공침법으로 금속촉매를 제조하는 경우, 원료로서 금속의 질산염(nitrate)(P.E.Anderson et.al., J. Mater.Res., 14(7) 2912 (1999), M.S.KIM et.al., J.Kor. Ceram.Soc., 36(5) 504 (1999))을 많이 사용하는데, 이는 가격이 비교적 저렴한 뿐만 아니라, 미세한 고순도의 금속 분말 합성이 가능하다는 장점이 있다. 그러나 질산염은 주위의 습도에 지나치게 민감하기 때문에 단독으로 금속 촉매를 합성할 경우에는 커다란 영향이 없지만, 복합촉매를 제조하는 경우에는 주위의 습기에 의해서 촉매 전구체의 조성변화가 야기되므로, 그 화학조성의 제어가 곤란하다. 또한 상기 금속질산염으로부터 얻어지는 금속 촉매의 입도가 10 μm 정도로 커서 비표면적이 작아서, 이를 이용하여 제조된 탄소 나노섬유 또는 나노튜브의 직경이 크다는 문제점이 있다.

탄소 나노섬유 또는 나노튜브 제조용 금속촉매를 제조하기 위해서 황산염을 사용하는 경우에, 황산염은 질산염에 비해 주위의 습기에 그다지 민감하지 않으므로 복합계 금속촉매의 제조시 화학조성의 제어가 용이하고 얻어진 금속촉매의 입도 크기가 작고 비표면적이 넓어 작은 직경을 갖는 탄소 나노섬유 또는 나노튜브를 제조할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 금속 촉매중에 황성분이 혼재할 경우, 촉매효과가 현저하게 감소(C.N.Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice(2nd Ed.)", McGraw-Hill 17 (1991))되므로, 금속촉매 제조에 황산염의 사용은 기피되어 온 실정이다.

따라서 값싸고 화학조성의 제어가 용이한 금속 황산염을 출발물질로 하여 침전법 또는 공침법으로 금속염을 전구체로 하여 입도가 작고 비표면적이 큰 금속 촉매 및 이의 제조방법이 절실히 필요한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명은 기존의 동일조성 금속 촉매에 비해서 미세한 입자크기를 가지며, 탄소섬유의 직경 조절도 가능한, 탄소섬유 또는 탄소나노튜브 제조용 금속촉매를 제공한다.

본 발명의 또 다른 목적은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu), 및 이들의 혼합물중에서 선택된 1종 이상의 금속 황산염으로부터 탄소섬유 또는 탄소나노튜브의 기상합성을 위한 금속촉매를 제조하는 방법을 제공함에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 탄소 나노섬유 또는 탄소 나노튜브 제조용 금속촉매 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 금속촉매는 동일조성의 공지 금속촉매에 비해서 입자크기가 미세하고 비표면적이 커서, 이를 이용하여 제조된 탄소섬유의 직경도 매우 작다는 장점이 있다.

본 발명은 다음 단계를 포함하는 기상합성법에 의해 탄소섬유 또는 탄소나노튜브 제조용 금속촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다:

(a) 니켈, 코발트, 철, 구리 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 금속황산염 수용액의 pH를 9-11으로 하여 금속 수산화물을 침전시켜 건조하고,

(b) 상기 금속수산화물을 하소하여 금속산화물을 제조하고,

(c) 수소 분위기하에서 상기 금속산화물을 환원시킨다.

또한, 상기 단계 (b)에서 하소온도가 800-1000 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

본 발명은 금속 질산염으로부터 제조되는 기존의 탄소 나노섬유 또는 나노 튜브 제조용 금속촉매의 제조방법에 비해서, 주위의 습도에 영향이 거의 없기 때문에 촉매 전구체의 조성을 조절할 수 있고, 입도가 작고 표면적이 큰 촉매를 제조할 수 있다.

또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해서 제조되며, 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물 중에서 1종 이상을 포함하는 기상합성법에 의해 탄소섬유 또는 탄소나노튜브 제조용 금속촉매에 관한 것이다. 기상합성법에 의해서 탄소 나노섬유 또는 나노튜브를 제조할 때, 제조되는 섬유 또는 튜브의 직경은 촉매의 입도크기에 일반적으로 비례하므로, 본 발명의 금속촉매에 의해서 기존의 탄소섬유에 비해 직경이 작은 탄소섬유를 얻을 수 있다.

본 발명은 또한 추가로 상기 (a) 단계에서 침전 및 건조된 금속수산화물을 알콜에 재분산하여 건조하는 단계를 포함하는 방법을 포함할 수도 있다. 제조한 수산화물중의 침전물 이외의 액체를 가능한 건조, 제거한 후 알콜에 재분산시킨 후, 100℃부근의 온도에서 건조하여, 수산화물을 제조한다. 이때 수산화물을 알콜에 재분산시키는 것은, 건조된 수산화물은 수용액중에 존재하는 물로 인해 지나치게 딱딱한 고체(rigid solid)로 바뀌어 분쇄가 필요하므로, 알코올을 충분히 첨가하여 알콜/물간에 공비물을 형성시켜 물을 먼저 제거시킴으로써 건조한 수산화물의 미분의 상태를 유지할 수 있기 때문이다.

이하에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

상기 단계(a)에서, 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물중에서 선택된 1종 이상이 단독 수산화물 또는 복합 수산화물이 형성될 수 있다. 본 발명의 일예에서 교반중인 이들 수용액에 암모니아수(NH₄OH)를 첨가하여 pH를 9~11로 조정하여 금속수산화물을 침전시킨다. 이와 같은 콜로이드 생성 분야에 있어서, pH는 매우 중요한 변수로 작용하며, pH 9 이하에서는 침전물의 생성이 어렵고, pH 11 에서도 충분히 수산화물이 생성되므로 그 이상의 pH에서는 암모니아수를 과잉 사용하므로 비경제적이다.

상기 단계 (b)에서, 금속 수산화물을 800~1000℃의 온도에서 하소시켜, 수산화물 내에 존재하는 산화물 이외의 불순물을 제거시키는 데 그 목적이 있다. 하소공정에서 환원후의 금속의 황함유량이 결정된다. 800℃이하의 온도에서는 황을 완전히 제거하기 어려워 환원후 촉매 금속내에 황이 상당량 잔존하게 된다. 황성분은 1000℃이하의 하소에 의해서 모두 제거할 수 있으므로 그 이상 온도에서의 열처리하는 산화물의 입성장만을 야기시켜 환원후의 금속촉매 입자크기를 크게 할뿐이다.

상기 단계 (c)에서, 수소 분위기 하에서 금속산화물을 500~800℃의 온도에서 10시간 이상 유지함으로써 미분의 촉매 금속 분말을 얻을 수 있다.

이상의 공정에서 얻어진 촉매 금속 분말을 이용하여 탄소 증착 시험을 수행한 결과, 결과물 탄소의 비표면적 특성으로부터 기존의 질산염으로부터 제조한 금속촉매에 비해 우수함을 알 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명할 것이나, 본 발명의 보호범위가 이하 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예 1: 금속 황산염으로부터 금속촉매의 제조

니켈황산염(Ni-설페이트, 동양화학)과 와 구리황산염(Cu-설페이트, 동양화학)을 Ni:Cu의 중량비가 8:2가 되도록 수용액을 제조하고, 교반하면서 암모니아수를 첨가하여 pH 10으로 조절하였다. 이 결과물을 10시간 이상 교반한 후 건조하여 과잉의 물을 제거하였다. 얻어진 반응물에 알콜을 첨가하고 다시 교반하여 100℃ 부근에서 건조하여 금속 수산화물을 얻었다. 얻어진 수산화물을 알루미늄질 도가니에 넣어 대기분위기 하에서 800℃에서 하소하여 산화물을 제조하였다. 이들 산화물을 다시 수소분위기에서 600℃에서 환원시켜 금속 촉매 분말을 제조하였다. 얻어진 금속촉매의 형상을 전자현미경으로 관찰하였으며, 이 결과를 도 1a (10,000배) 및 1b(15,000배)에 나타냈다. 본 발명과 동일한 금속 성분을 포함하는 종래의 금속촉매에 관한 전자현미경 사진인 도 2a 및 2b와 비교해 보면, 본 발명의 금속촉매의 입도 크기가 월등히 작음을 알 수 있다.

비교예 1: 금속 질산염으로부터 금속촉매의 제조

출발물질로서 니켈질산염(Ni-니트레이트, 동양화학)와 구리질산염(Cu-니트레이트)을 사용하고, 암모늄 바이카보네이트를 사용하여 pH를 조절하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 방법과 동일한 방법으로 Ni-Cu(Ni:Cu=8:2, 중량비)계 복합 금속촉매를 제조하였다. 얻어진 금속촉매의 형상을 전자현미경으로 관찰하였으며, 이 결과를 도 2a (10,000배) 및 2b(15,000배)에 이로부터 결과 입자크기는 수 μ m 크기의 금속 촉매가 제조되었음을 알 수 있다.

실시예 2 및 비교예 2

실시예1과 비교예 1에서 제조한 금속 촉매를 사용하여, 적당한 용기에서 수소 분위기 하에서 프로판 가스를 탄소원으로 하여 800℃에서 2시간동안 반응시키는 공지 기상합성법으로 탄소섬유를 제조하였다. 질소 흡착을 이용한 BET 플랏법으로 상기 탄소섬유의 비표면적을 측정하였다.

금속 질산염을 출발물질로 제조한 비교예 1의 금속 촉매의 경우에는 212m²/g의 비표면적을 갖는 탄소섬유가 합성되었으나, 금속 황산염을 출발물질로 제조한 실시예1의 금속촉매를 사용한 경우에는 360m²/g의 높은 비표면적을 갖는 탄소섬유의 합성이 가능하여 금속의 촉매 효과가 크게 개선되었음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물중에서 선택된 1종 이상의 금속황산염으로부터 침전법으로, 탄소섬유나 탄소 나노튜브를 제조하기 위한 금속촉매의 제조방법 및 금속 촉매를 제공함으로써, 기존의 금속 촉매에 비해 미세한 입도를 가지며, 이들 촉매를 이용하여 생산되는 탄소섬유의 직경 조절도 가능하다는 장점이 있어, 나노탄소섬유나 탄소나노튜브의 대량합성에 적절한 촉매이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (a) 니켈, 코발트, 철, 구리 및 이들의 혼합물로부터 선택된 1종 이상의 금속황산염 수용액의 pH를 9-11로 조정하여 금속 수산화물을 침전시켜 건조하고,
- (b) 상기 금속수산화물을 하소하여 금속산화물을 제조하고,
- (c) 수소 분위기하에서 상기 금속산화물을 환원시키는 단계를 포함하는, 니켈, 코발트, 철, 구리 및 이들의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 금속을 함유하는, 탄소 나노섬유 또는 탄소 나노튜브 제조용 금속촉매의 제조방법.

청구항 2.

- 제 1 항에 있어서,
추가로 상기 (a)단계에서 침전 및 건조된 금속수산화물을 알콜에 재분산하여 건조하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3.

- 제 1 항에 있어서,
추가로 상기 (a)단계에서 pH 조절제로 암모니아수를 사용하는 방법.

청구항 4.

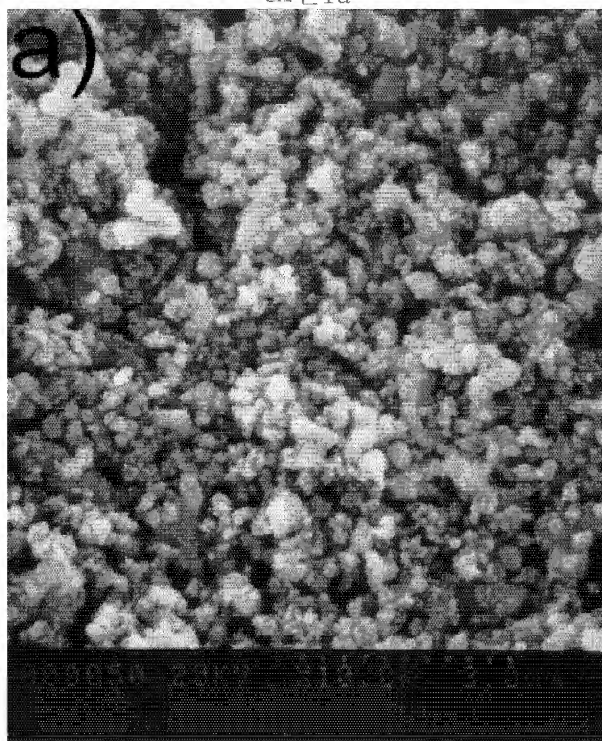
- 제 1 항에 있어서,
상기 (b)단계에서 하소온도가 800-1000 ℃인 방법.

청구항 5.

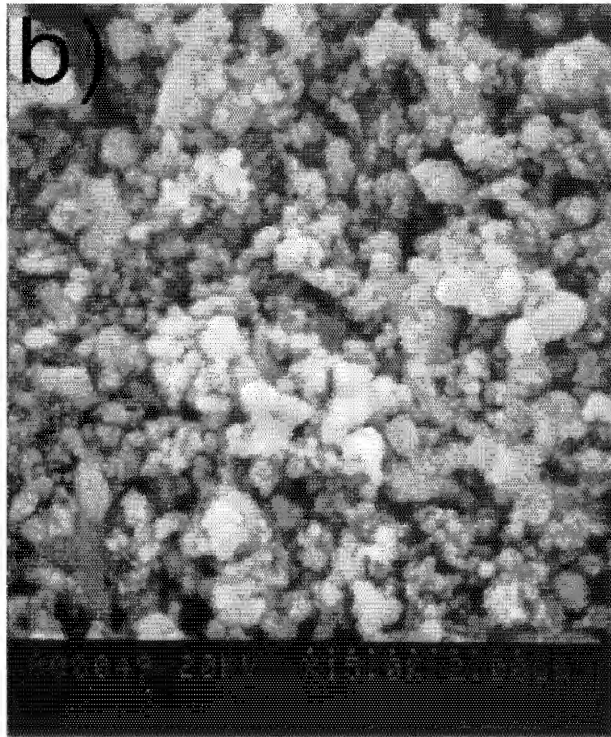
- 제 1항 내지 3항중 어느 한항에 따라 제조되는 니켈(Ni), 코발트(Co), 철(Fe), 구리(Cu) 및 이들의 혼합물중에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함한 탄소 나노섬유 또는 탄소 나노튜브 제조용 금속촉매.

도면

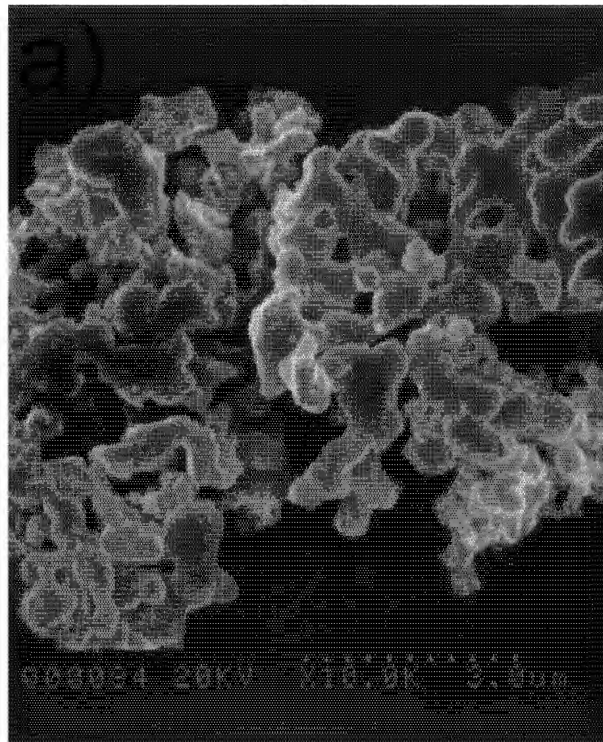
도면1a



도면1b



도면2a



도면2b

